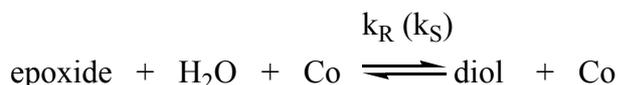


КАНДИДАТСКИЙ ЭКЗАМЕН ПО СПЕЦИАЛЬНОСТИ

Осень 2004

1. Кинетическое разделение рацемической смеси эпоксидов основано на том, что *R*-энантиомер реагирует с водой (с раскрытием эпоксидного цикла) быстрее, чем *S*-энантиомер. Процесс реализован в реакторе идеального вытеснения, причём катализатор – гетерогенизированный комплекс кобальта(III) (Co) – распределён равномерно по объёму реактора в концентрации 10^{-3} моль/л.



Скорость подачи смеси в реактор 1 см/с, $k_R = 20k_S = 30 \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, концентрация H_2O равна 0.1 моль/л и много больше концентраций эпоксидов. Определить длину реактора, при которой соотношение выходных концентраций $[S]/[R] = 99:1$. Чему будет равно в этом случае отношение концентраций *R* – изомера на входе и на выходе из реактора?

2. Реакция окисления следовых количеств CO парами H_2O на оксидном катализаторе протекает по механизму

1. $Z + \text{CO} \rightleftharpoons \text{ZCO}$ равновесная
2. $Z + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{ZH}_2\text{O}$ равновесная
3. $\text{ZCO} + \text{ZH}_2\text{O} \rightarrow 2Z + \text{CO}_2 + \text{H}_2$

Известно, что в условиях эксперимента, $\theta_{\text{H}_2\text{O}} \approx 1$, $\theta_{\text{CO}} \ll 1$, наблюдаемая энергия активации составляет 11 кДж/моль. теплоты адсорбции паров H_2O и CO равны, соответственно, 51 и 40 кДж/моль. Определить энергию активации стадии 3.

3. Выведите формулу для расчета числа пропиток *n* при нанесении заданного количества активного компонента *g* (*g/g носителя*) из пропиточного раствора с концентрацией C_0 на носитель с объемом пор V_0 . По полученной формуле рассчитайте минимальное количество пропиток, необходимое для приготовления катализатора NiO/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Приготовление катализатора ведут пропиткой по влагоемкости водным раствором $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при $t = 20^\circ\text{C}$. После каждой стадии пропитки и сушки на воздухе при комнатной температуре катализатор прокаливают в токе воздуха до образования фазы NiO. Возможным химическим взаимодействием между NiO и носителем пренебречь.

$$\frac{g}{1+g} = 28.0 \text{ мас.}\% \text{ – содержание NiO в катализаторе,}$$

$$V_0 = 0.25 \text{ см}^3/\text{г} \quad \text{– объем пор исходного носителя,}$$

$$\rho = 7.45 \text{ г/см}^3 \quad \text{– плотность NiO,}$$

$$S^{20} = 1.16 \text{ г } [\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] / \text{см}^3 \text{ раствора – содержание 6-ти водного гидрата}$$

насыщенном растворе,

$$M = 290 \text{ г/моль} \quad \text{– молекулярная масса соли } [\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}],$$

$$A = 74.7 \text{ г/моль} \quad \text{– молекулярная масса NiO.}$$

4. Для простой газофазной тримолекулярной реакции между А и В при 25 °С были получены следующие данные:

P_A , атм	500	125	250	250
P_B , атм	10	15	10	20
$\tau_{1/2}$, мин	80	213	160	80

где P_A и P_B – давления А и В, $\tau_{1/2}$ – время полупревращения В. Определить порядки по компонентам А и В, а также величину константы скорости реакции в $\text{атм}^{-2} \cdot \text{мин}^{-1}$ и $\text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$.

5. Адсорбция оксида углерода на нанесенном катализаторе NiO/SiO₂ при температуре 273 К и давлении СО 100 торр составляет 5 ммоль/г при полной удельной поверхности катализатора 50 м²/г. Оцените удельную поверхность NiO в катализаторе, если при тех же условиях адсорбция СО на чистых NiO и SiO₂ составляет 1 и 0.01 ммоль/м². При решении задачи использовать принцип аддитивности адсорбции.

Для справок: $h = 6.63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с, $N_A = 6.02 \cdot 10^{23}$, $k_b = 1.38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К, $R = 8.31$ Дж/(моль·К),
1 атм = 101325 Па.